



TITLE:

古典液体の動的性質(昭和51年度基  
研長期研究計画「配位相転移の研  
究」研究会報告)

AUTHOR(S):

吉田, 不空雄; 武野, 正三

---

CITATION:

吉田, 不空雄 ...[et al]. 古典液体の動的性質(昭和51年度基研長期研究計  
画「配位相転移の研究」研究会報告). 物性研究 1977, 28(1): A35-A46

ISSUE DATE:

1977-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89336>

RIGHT:

3. D. L. Price, K. S. Singwi & M. P. Tosi  
Lattice Dynamics of Alkali Metals in the Self-Consistent Screening Theory  
Phys. Rev. **B2** (1970), 2983–2999
4. J. R. D. Copley & J. M. Rowe  
Short-Wavelength Collective Excitations in Liquid Rubidium Observed by Coherent Neutron Scattering  
Phys. Rev. Letters **32** (1974), 49–52  
  
Density fluctuations in liquid rubidium. I. Neutron-scattering measurements  
Phys. Rev. **A9** (1974), 1656–1666
5. A. Rahman  
Propagation of Density Fluctuations in Liquid Rubidium : A Molecular-Dynamics Study  
Phys. Rev. Letters **32** (1974), 52–54  
  
Density fluctuations in liquid rubidium. II. Molecular-dynamics calculations  
Phys. Rev. **A9** (1974), 1667–1671

## 古典液体の動的性質

吉 田 不空雄

武 野 正 三

### § 1. はじめに

液体には固体に見られる規則正しい原子配列はないが短距離秩序はある。このような静的な特徴が動的現象に如何に反映されるかは非常に興味のある問題である。近年、中性子散乱実験や計算機で動的構造因子  $S(k, \omega)$  や非干渉性散乱因子  $S_s(k, \omega)$  の詳細な情報が得られるようになったので、古典単純液体における原子の集団運動や自己運動の微視的な内容が盛んに研究されてきた。<sup>1), 2)</sup> 液体アルゴンの実験結果では対称化された  $\tilde{S}_s(k, \omega)$  及び  $\tilde{S}(k, \omega)$  には静的構造因子  $S(k)$  の最初のピーク付近の波数領域で

は  $\omega \approx 0$  の振動数にはピークが見られない。<sup>3),4)</sup> その場合、原子間の複雑に 관련된 運動は如何に理解すべきか、また自己運動には拡散的な性質にどのように効くのが問題となり、スペクトルの形の微視的な観点からの議論が必要である。その為に記憶関数を用いる方法は相関関数を段階的に調べる上で有力である。しかし従来行われてきた近似方法には問題が多い。記憶関数の時間依存性としては単にガウス型を仮定する事の物理的意味は明確ではない。連分数展開による長時間近似は振動数の大きい所で漸近的に正しい振舞いとせず高次のモーメントが発散する。本質的には多体効果をどう取り込むかが重要な点である。液体中の原子は周りの原子の作る力場の中にいて短時間にはあたかも自由原子のように振舞うがやがて力場の作用を受け、その反作用を周りの原子に与える。その為に周りの原子が動くとその作用はさらに他の原子に伝わると共にもとの原子も影響を受ける。我々には以前に記憶関数のラプラス変換  $M(k, z)$  を相互作用に依らない部分  $M_0(k, z)$  と相互作用の効果を含む部分  $M'(k, z)$  に分ける事を考えた。<sup>5),6)</sup> 上の見方は  $M_0(k, z)$  と分極作用を表わす  $\Pi(k, z)$  を用いて  $M(k, z)$  を次のように表現することを示唆している。

$$M(k, z) = M_0(k, z) / \{1 - \Pi(k, z) M_0(k, z)\} \quad (1)$$

実際、我々は以下で (1) が厳密な式であることを示し、それにより  $S(k)$  の最初のピーク付近の波数領域で  $S_s(k, \omega)$  及び  $S(k, \omega)$  を議論する。

## § 2. 記憶関数法による $S_s(k, \omega)$ 及び $S(k, \omega)$

### (I) 非干渉性散乱因子 $S_s(k, \omega)$

系のなかのある原子 1 に着目し、その存在確率のフーリエ成分  $\rho_s(k, t) = \exp \{ i k r_1(t) \}$  を変数にとる。Mori-Formalism<sup>7)</sup> に従って  $\rho_s(k, t)$  に一般化されたランジェバン方程式をたて、それから自己相関関数  $G_s(k, t)$

$$G_s(k, t) = \langle \rho_s(k, t) / \rho_s(k, 0) \rangle \equiv \langle \rho_s(k, t) \rho_s^*(k, 0) \rangle \quad (2)$$

について次の運動方程式を得る。

$$\frac{d}{dt} G_s(k, t) + \int_0^t du M_s(k, t-u) G_s(k, u) = 0 \quad (3)$$

ここで記憶関数  $M_s(k, t)$  は  $\rho_s(k, 0)$  に対する揺動力  $f(k, 0)$  の相関関数である。

$M_S(k, t)$  のラプラス変換を

$$G_S(k, z) = \int_0^{\infty} dt \exp(-zt) G_S(k, t) \quad (4)$$

で定義すると,  $S_S(k, \omega)$  は  $G_S(k, i\omega + \epsilon)$  の実数部  $\text{Re}[G_S(k, i\omega + \epsilon)]$  で

$$S_S(k, i\omega + \epsilon) = (1/\pi) \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Re}[G_S(k, i\omega + \epsilon)] \quad (5)$$

で与えられる。一方, (3) は  $M_S(k, t)$  のラプラス変換  $M_S(k, z)$  を用いて

$$G_S(k, z) = 1 / \{ z + M_S(k, z) \} \quad (6)$$

と解かれる。そして  $\rho_S(k, 0)$  に直交する空間で  $f(k, 0)$  に対して同じ方法を用いると

$$M_S(k, z) = I_{S,2} / \{ z + M_{S1}(k, z) \} \quad (7)$$

となる。ここで  $I_{S,2n}$  は  $L$  を Liouville 演算子として  $I_{S,2n} = \langle (iL)^n \rho_S(k, 0) / (iL)^n \rho_S(k, 0) \rangle$  で定義される量であり, 二次の記憶関数のラプラス変換  $M_{S1}(k, z)$  を  $z^{-1}$  で展開した時その係数はこれを用いて表わされる。 $I_{S,2n}$  は

$$I_{S,2n} = I_{S,2n}^{(0)} + I_{S,2n}' , \quad I_{S,2n}^{(0)} \equiv (2n-1)!! (k v_T)^{2n} \quad (8)$$

のように原子の熱速度  $v_T = (k_B T/m)^{1/2}$  で表わされる運動エネルギーからの寄与  $I_{S,2n}^{(0)}$  と相互作用による項  $I_{S,2n}'$  に分けられる。これに対応して  $M_{S1}(k, z)$  も運動エネルギーからの寄与  $M_{S1}'(k, z)$  と残りの部分  $M_{S1}^{(0)}(k, z)$  に分けられる。 $M_{S1}^{(0)}(k, z)$  の具体的な表式は次のようになる。

$$M_{S1}^{(0)}(k, z) = \{ I_{S,2} - z M_f(k, z) \} / M_f(k, z) , \quad (9a)$$

$$M_f(k, z) = \{ 1 - z G_f(k, z) \} / G_f(k, z) , \quad (9b)$$

$$G_f(k, z) = -i \{ 2\pi (k v_T)^2 \}^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-x^2) / \{ x - \frac{iz}{\sqrt{2} k v_T} \} , \quad (9c)$$

そして分極関数のラプラス変換  $\Pi_S(k, z)$  を

$$\Pi_S(k, z) = -M_{S1}'(k, z) / I_{S,2} \quad (10)$$

で定義し、(7) で  $M_{S1}(k, z)$  を二つの部分に分け (9a) と (10) を使うと、 $M_S(k, z)$  の表式として

$$M_S(k, z) = M_f(k, z) / \{1 - \Pi_S(k, z) M_f(k, z)\} \quad (11)$$

を得る。これを (6) に代入すると  $G_S(k, z)$  は

$$G_S(k, z) = G_f(k, z) / \{1 - V_S(k, z) G_f(k, z)\}, \quad (12)$$

$$V_S(k, z) = -\Pi_S(k, z) M_f(k, z) M_S(k, z), \quad (13)$$

と表わされる。(11), (12) は厳密な式であり、原子の運動が他の部分に分極作用を及ぼし、その影響が再びもとの原子にもどる過程を無限に取り入れた事を表わしている。容易にわかるように、 $\Pi_S(k, z)$  は  $z$  の右平面で解析的であり、

$$\Pi_S(k, z) = (1/\pi) \int d\omega' \Pi'_S(k, \omega') / (z - i\omega'), \quad (14)$$

と表わされる。そして  $\Pi_S(k, z)$  に対して次の近似をする。

$$\Pi'_S(k, \omega) = -d_S (\pi/4\alpha)^{1/2} \exp(-\omega^2/4\alpha). \quad (15)$$

ここで、 $d_S$  は四次のモーメント則を満足するように平均振動数  $\omega_E$

$$\omega_E^2 = (\rho_0/m) \int dr g_2(r) \nabla_z^2(r), \quad (16)$$

を用いて  $d_S = \omega_E^2 / (k v_T)^2$  と定められる。上式で  $\rho_0$ ,  $g_2(r)$ ,  $v(r)$  はそれぞれ平均原子数密度、二体分布関数、相互作用ポテンシャルである。 $\alpha$  は分極関数の減衰を表わすパラメータであり、原理的には二体、三体相関関数を含む式で与えられる。(9), (15) を (6) に代入し (3) より  $S_S(k, \omega)$  を具体的に計算する事ができる。我々は  $\alpha$  を  $S_S(k, 0)$  の実験値から定め液体アルゴンにおいて  $k = 1.2 \sim 4.0 \text{ \AA}^{-1}$  の波数領域で数値計算した。 $v(r)$  として 12-6 の Lennard-Jones ポテンシャルをとり次の値を使用した。 $\epsilon = 119.8 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$ ,  $T = 85.2 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $\rho_0 = 2.05 \times 10^{22} \text{ n cm}^{-3}$ 。これから  $g_2(r)$  の実験値<sup>8)</sup>を使って (16) より  $\omega_E = 7.59 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$  を得た。代表的な波数  $k = 2.0, 3.0, 4.0 \text{ \AA}^{-1}$  の場合の結果は図 1 に示されている。この時の  $\alpha$  の値はそれぞれ 78.6,

$246, 514 \times 10^{24} \text{ sec}^{-2}$  である。半値巾 (FWHM) は図 2 に示されている。図 2 では実験から得られた  $\tilde{S}_s(k, \omega) = \exp(-\hbar\omega\beta/2) S_s(k, \omega)$  と比較されているが計算結果は非常に良く実験値と一致し、 $\Pi_s(k, z)$  の近似 (15) が妥当であると思われる。

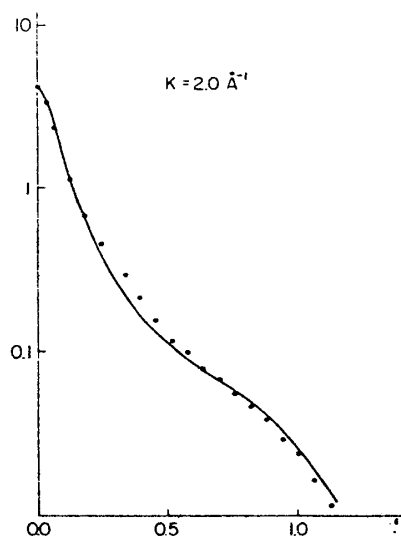


図 1 (a)

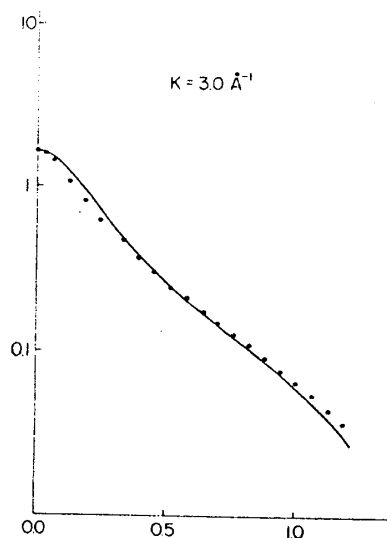


図 1 (b)

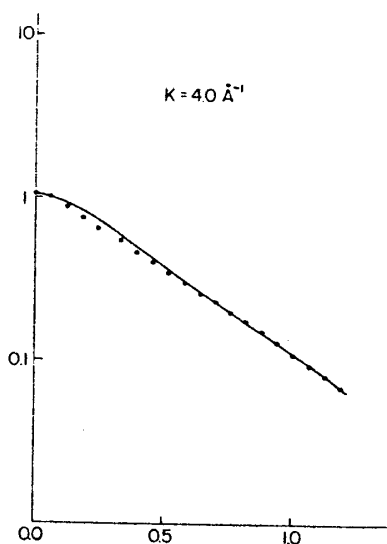


図 1 (c)

図 1. 液体アルゴンの  $k=2.0, 3.0, 4.0 \text{ Å}^{-1}$  における  $S_s(k, \omega)$ 。縦軸  $S_s(k, \omega)$ , 横軸  $\omega$  の単位はそれぞれ  $10^{-13} \text{ sec}$ ,  $10^{13} \text{ sec}^{-1}$ 。黒丸は中性子散乱実験の結果<sup>4)</sup>を表わす。

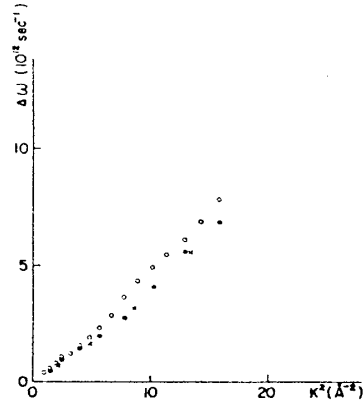


図 2.  $S_S(k, \omega)$  の半値巾, 黒丸は中性子散乱実験の結果<sup>4)</sup>を,  $\times$  印は計算機実験の結果を表わす。<sup>3)</sup>

### (I) 動的構造因子 $S(k, \omega)$

密度のゆらぎ

$$\rho(k, t) = \sum_{i=1}^N \exp \{ i k r_i(t) \} \quad (17)$$

の相関関数  $G(k, t)$  は

$$G(k, t) = (1/N) \langle \rho(k, t) / \rho(k, 0) \rangle \quad (18)$$

で与えられる。 $S(k, \omega)$  は (3) で  $G_S$  を  $G$  に置きかえて得られる。(I) と同様の手続きで次式を得る。

$$\begin{aligned} G(k, z) &= S(k) / \{ z + M(k, z) \} , \\ &= S(k) / \left\{ z + \frac{J_2}{z + M_1(k, z)} \right\} , \end{aligned} \quad (19)$$

$$M(k, z) = M_0(k, z) / \{ 1 - \Pi(k, z) M_0(k, z) \} , \quad (20)$$

ここで

$$M_0(k, z) = M_f(k, z) / S(k) , \quad (20a)$$

$$\Pi(k, z) = -M_1'(k, z) S(k) / J_2 \quad (20b)$$

上式で,  $J_2 = \langle (iL) \rho(k, 0) / (iL) \rho(k, 0) \rangle$  であり  $M_1'(k, z)$  は  $M_1(k, z)$  の相互作用の効果を含む部分である。(20) のもつ物理的意味は応答関数  $\chi(k, t)$

$$\chi(k, t) = (1/N) \theta(t) \langle [\rho(-k, 0), \rho(k, t)] \rangle \quad (21)$$

では次のように考えられる。(21) をラプラス変換すると

$$\chi(k, z) = k_B T \{ S(k) - z G(k, z) \} \quad (22)$$

を得る。そこで  $\chi_{sc}(k, z)$  を次式で導入する。

$$\chi_{sc}(k, z) = k_B T \{ S(k) - z G_{sc}(k, z) \} \quad (23)$$

$$G_{sc}(k, z) = S(k) / \{ z + M_0(k, z) \} \quad (24)$$

そして(19), (20) で  $G(k, z)$  を  $\Pi(k, z)$ ,  $M_0(k, z)$  で表わし,  $M_0(k, z)$  を(24) から  $G_{sc}(k, z)$  で表わし(22) に代入すると  $\chi(k, z)$  は

$$\chi(k, z) = \chi_{sc}(k, z) / \{ 1 - V(k, z) \chi_{sc}(k, z) \} \quad (25)$$

のように表わされる。これは screened response function の理論<sup>9)</sup> を一般化した形になっている。(1) と同様に分極関数のラプラス変換  $\Pi(k, z)$  をスペクトル表示し,  $\Pi'(k, \omega)$  に

$$\Pi'(k, \omega) = -d (\pi/4\alpha)^{1/2} \exp(-\omega^2/4\alpha) \quad (26)$$

の近似をする。ここで  $d$  は四次のモーメントを満たすように

$$d = k_B T [ \{ \omega_l^2(k) / \omega_0^2(k) \} + C(k) ] \quad (27)$$

と定められる。上式で  $\omega_0^2(k) = (k v_T)^2 / S(k)$ ,  $C(k) = 1 - S^{-1}(k)$  であり  $\omega_l^2(k)$  は

$$\omega_l^2(k) = (\rho_0/m) \int dr \, g_2(r) \nabla_z^2 v(r) \{ 1 - \cos(k \cdot z) \} \quad (28)$$

で与えられるものである。(26) から  $z = i\omega + \epsilon$  として  $\Pi(k, i\omega + \epsilon)$  を求め(20) に



代入して  $S(k, \omega)$  の具体的表式を得るが特に  $\omega=0$  の時は

$$S(k, 0) = S^2(k) \left[ (2\pi)^{-1/2} (k v_T)^{-1} + (4\pi\alpha)^{-1/2} \{d/S(k)\} \right], \quad (29)$$

となる。(26) に含まれるパラメータ  $\alpha$  を  $S(k, 0)$  の実験値から定め (I) と同じ条件で液体アルゴンで  $S(k, \omega)$  及び  $J(k, \omega) = (\omega/k v_T)^2 S(k, \omega)$  を計算した。その結果は

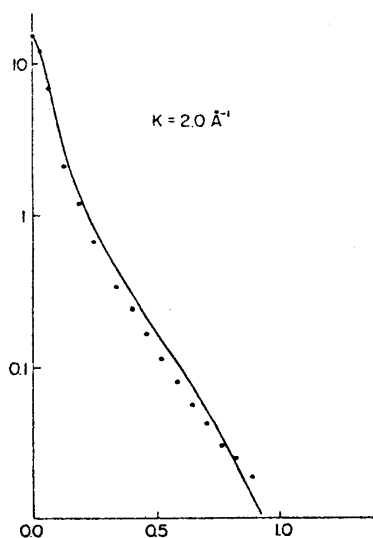


図 3 (a)

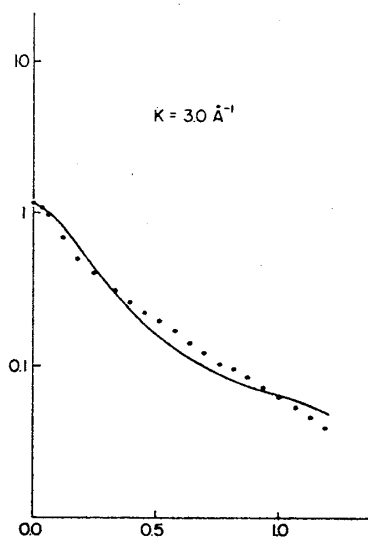


図 3 (b)

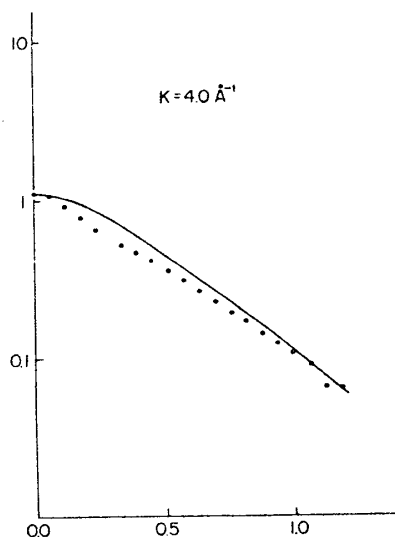


図 3 (c)

図 3. 液体アルゴンの  $k=2.0, 3.0, 4.0 \text{ \AA}^{-1}$  における  $S(k, \omega)$ 。  
単位は図 1 と同じで、黒丸は中性子散乱実験の結果<sup>4)</sup>。

図3, 図4に示されており, 用いたパラメータの値は表1に与えられている。 $S(k, \omega)$ の半値巾,  $J(k, \omega)$ のピークを与える $\omega_{\max}$ , 及びそのピーク値 $J(k, \omega_{\max})$ は各々, 図5, 6, 7に示されている。(1)と同様, 計算結果が実験値を非常によく再現している事がわかる。

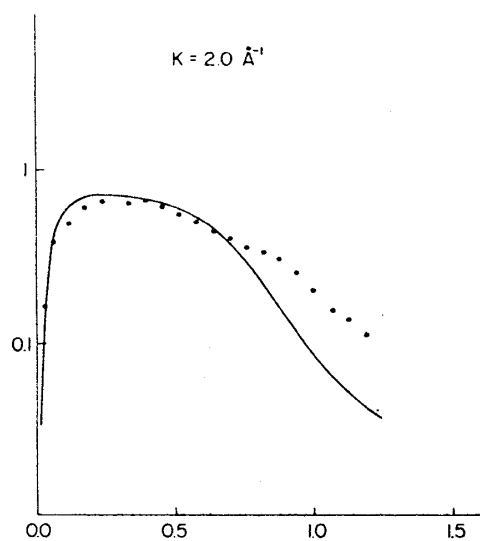


図4 (a)

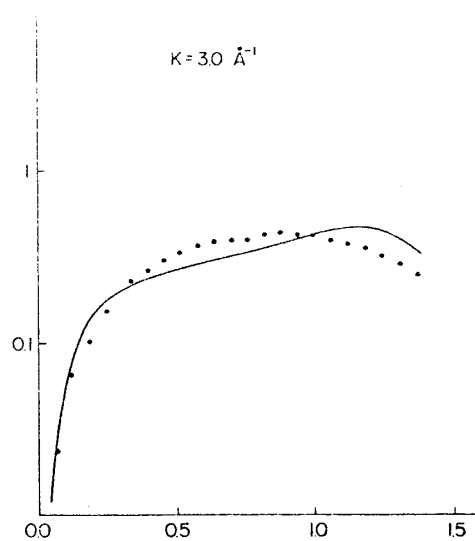


図4 (b)

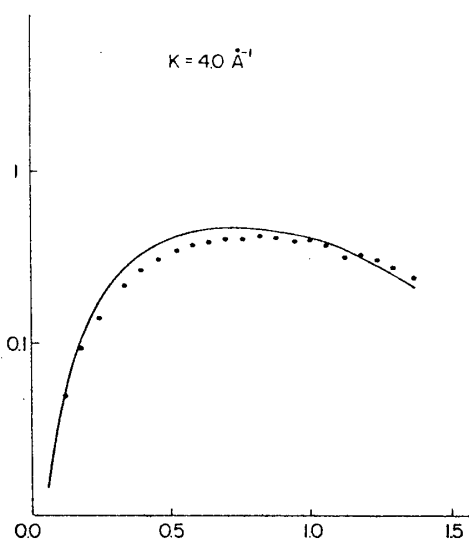


図4. 図3より求められた $J(k, \omega)$ 。単位は図3と同じで, 黒丸は図3と同じ実験の測定値。

表 1.  $S(k, \omega)$  の計算に使われたパラメータ

$\omega_l(k)$ , ( $10^{12} \text{sec}^{-1}$ ),  $S(k)$ ,  $\alpha(10^{24} \text{sec}^{-2})$

k	2.0	3.0	4.0
$\omega_l(k)$	5.89	8.56	6.87
$S(k)$	2.70	0.692	1.12
$\alpha$	680	73.2	1670

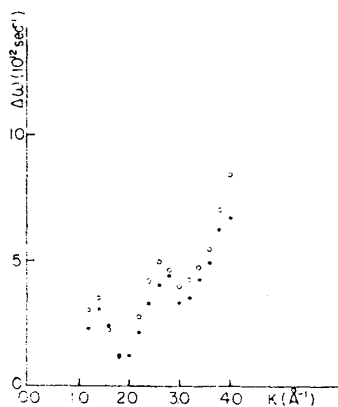


図 5.  $k = 1.2 \sim 4.0 \text{Å}^{-1}$  における  $S(k, \omega)$  の半値巾。黒丸は図 3 と同じ実験による結果。

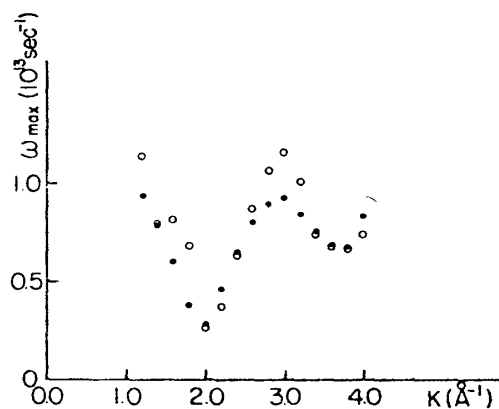


図 6.  $k = 1.2 \sim 4.0 \text{Å}^{-1}$  における  $J(k, \omega)$  のピークを与える振動数  $\omega_{\max}$ 。黒丸は図 3 と同じ実験による結果。

### § 3. おわりに

我々は記憶関数の表式 (1) を厳密に導いた。そこで多体効果を分極関数  $\Pi(k, z)$  で表わした。それに対する近似 (15), (26) は  $\Pi(k, t)$  が時間の関数としてガウス減衰することに相当している。そこに含まれる減衰因子  $\alpha$  を  $S_s(k, 0)$  及び  $S(k, 0)$  から定められた値より小さい  $\alpha$  で、例えば  $S_s(k, \omega)$  を計算すると次第に有限の  $\omega$  の所にピークが

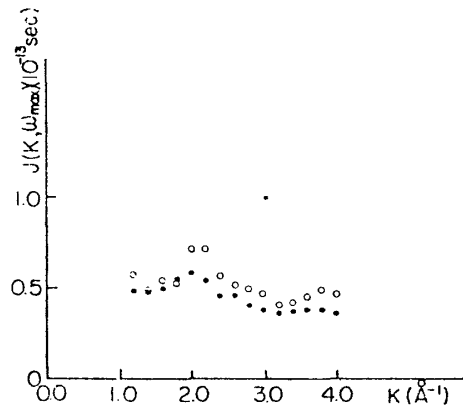


図 7. 図 6 の  $\omega_{\max}$  における  $J(k, \omega)$  のピーク値  $J(k, \omega_{\max})$ 。黒丸は図 3 と同じ実験による結果。

現われるようになってくる。 $\alpha = 0$  の時は分極関数が減衰しないので、これは原子の周りに平均場がよく形成されていると考えられるから、実験結果にピークが現われないのは分極効果が原子の動きに比べて速く減衰してしまうからであると思われる。分極関数のより詳細な情報は高次の連分数展開を行う事で得られるが三体相関関数を含む項を具体的に評価することが必要となる。

表式 (1) は一般的であり、波数の小さい領域で  $M_0(k, z)$ ,  $\Pi(k, z)$  を適当に選んでスペクトルを議論するや、量子流体に試みるのは興味ある事と思われる。

参 考 文 献

- 1) J.R.D.Copley and S.W.Lovesey, Report Prog. Phys. **38**(1975), 461.
- 2) J.M.Rowe and K.Sköld, *Proceedings of Symposium on Neutron Inelastic Scattering* (1972), p413.
- 3) D.Levesque and L.Verlet, Phys. Rev. **A2**(1970) 2514.
- 4) K.Sköld, J.M.Rowe and G.Ostrowski, Phys. Rev. **A6**(1972), 1107.
- 5) F.Yoshida and S.Takeno, Prog. Theor. Phys. **53**(1975), 293.
- 6) F.Yoshida, Prog. Theor. Phys. **54**(1975), 1009. **56**(1976), 1374.
- 7) H.Mori, Prog. Theor. Phys. **33**(1965), 423. **34**(1965), 399.
- 8) J.L.Yarnell, M.J.Katz and R.G.Wenzel, Phys. Rev. **A7**(1973), 2130.
- 9) K.N.Pathak and K.S.Singwi, Phys. Rev. **A2**(1970), 2427.